



CORRELAÇÃO ENTRE A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE AÇOS FERRAMENTA PARA TRABALHO A QUENTE E A CAMADA NITRETADA OBTIDA APÓS NITRETAÇÃO A PLASMA¹

José Britti Bacalhau²
 João Guilherme Jacon de Salvo³
 Celso Antonio Barbosa⁴

Resumo

Determinadas aplicações de aços ferramentas para trabalho a quente requerem tratamento superficial prévio de nitretação, para aumentar o tempo de vida desses componentes, em relação a falhas por desgaste e fadiga térmica. Esses aços possuem em sua composição química, elementos tais como Cr e Si, que influenciam significativamente na dureza e profundidade da camada nitretada. O presente trabalho tem como objetivo verificar, o efeito da composição química de aços ferramenta para trabalho a quente, no perfil de dureza após nitretação a plasma. O efeito dos teores de Si, Cr, Mo e Al foram avaliados. A redução do teor de silício aumenta a consideravelmente nitretabilidade do aço, assim, aços com menores teores de silício poderão ser nitretado em tempos menores, ou apresentarem camadas mais profundas que o H13. Adições de alumínio nos aços estudados resultaram em elevadas durezas após nitretação, e melhoram significativamente, a estabilidade térmica da camada nitretada sob condições de operação.

Palavras-Chave: Aço ferramenta para trabalho a quente; Nitretação; Elementos de liga.

CORRELATION BETWEEN THE CHEMICAL COMPOSITION OF HOT WORK TOOL STEEL AND THE NITRIDED LAYER OBTAINED AFTER PLASMA NITRIDING

Abstract

Many applications of hot work tool steels require prior surface treatment of nitriding to increase the lifetime of these components in relation to failures due wear and thermal fatigue. The chemical composition of these steels, contain elements such as Cr and Si, which significantly influence the hardness and depth of the nitrided layer. This study aims to verify the effect of the chemical composition of hot work tool steels, in their hardness profile after plasma nitriding. The effect of Si, Cr, Mo and Al contents were evaluated. The reduction of silicon content increases considerably the nitriding performance, thus, steels with lower silicon content can be nitrided at shorter times or develop higher nitrided layers than H13. Additions of aluminum in the studied steels resulted in high hardness after nitriding, and improve the thermal stability of the nitrided layer under operating conditions.

Key words: Hot work tool steel; Nitriding; Alloying elements.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Engenheiro de Materiais, membro da ABM, Pesquisador da Villares Metals S.A., Sumaré, SP, Brasil, e-mail: jose.bacalhau@villaresmetals.com.br

³ Estudante de Engenharia de Materiais - UFSCar, Estagiário da Villares Metals S.A., Sumaré, SP, Brasil, e-mail: joao.salvo@villaresmetals.com.br

⁴ Engenheiro Metalurgista, membro da ABM, Gerente de Tecnologia da Villares Metals S.A., Sumaré - SP, Brasil, e-mail: celso.barbosa@villaresmetals.com.br

1 INTRODUÇÃO

Os aços utilizados para nitretação geralmente são de médio teor de carbono (na condição temperado e revenido) e contêm elementos fortemente formadores de nitretos, como alumínio, cromo, vanádio, tungstênio, titânio e molibdênio.⁽¹⁾ A Figura 1 mostra a influência dos elementos de liga na dureza após nitretação.

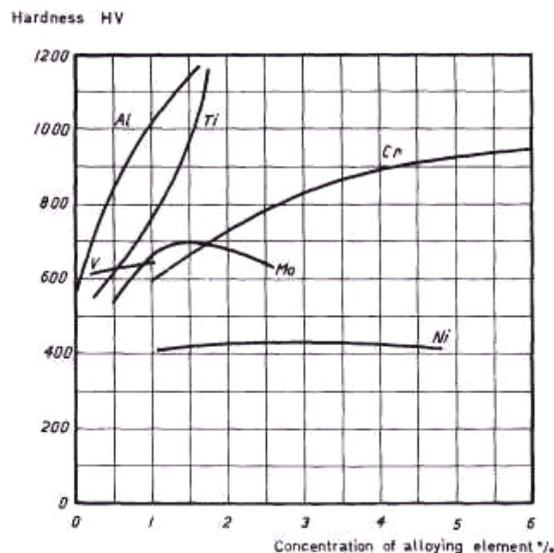


Figura 1. Efeito da adição de elementos de liga na dureza após nitretação, num aço base de 0,25% C, 0,30% Si, 0,70% Mn.⁽¹⁾

Altos teores de cromo mantêm a dureza a moderadas temperaturas. Um mecanismo de endurecimento, que ocorre durante a nitretação, é explicado através da formação dos nitretos de Cromo (CrN). Estes nitretos causam uma distorção na rede CCC da ferrita, principalmente no início da precipitação, quando pequenos nitretos precipitam em interfaces coerentes ou semi-coerentes com a matriz, criando barreiras para a movimentação das discordâncias. Essas barreiras se dão devido às interações dos campos de forças entre as tensões criadas pela distorção da rede e a tensão de cada discordância,⁽²⁾ como pode ser visto na Figura 2.

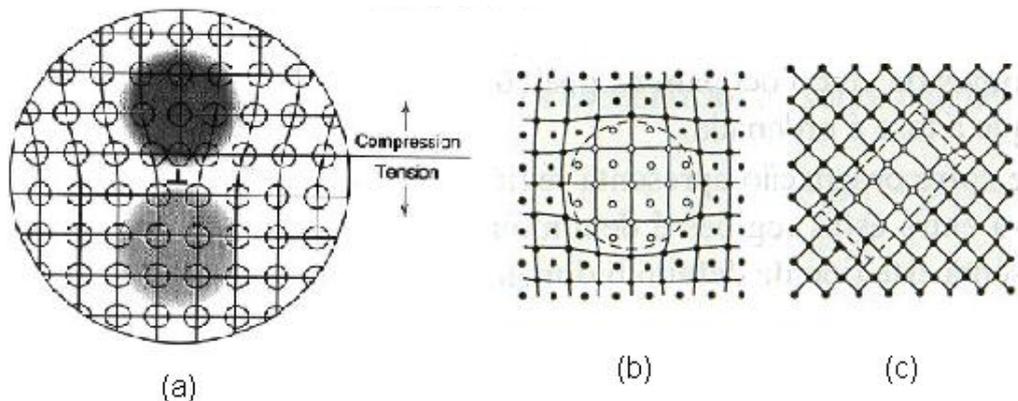


Figura 2. Ilustrações de (a) campos de tensões de compressão e tração ao redor de uma discordância em cunha e (b) interfaces coerentes e (c) interfaces semi-coerentes dos nitretos formados com a matriz.⁽²⁾

É cada vez maior a expectativa dos usuários de matrizes de fundição sob pressão, forjamento e extrusão, em relação à vida útil desses componentes. Os fabricantes de aços ferramentas conseguiram reagir a essa demanda, desenvolvendo novos aços com maior tenacidade através da redução dos teores de Si e de elementos residuais,⁽³⁻⁵⁾ e também de aços com maior resistência a quente e ao revenimento, devido a otimização dos teores de cromo e molibdênio.^(6,7)

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito das mudanças na composição química de aços ferramentas recentemente desenvolvidos, em relação aos resultados obtidos após nitretação a plasma. O aço AISI H13 é o aço ferramenta para trabalho a quente padrão e, portanto, foi utilizado como base para comparação entre os resultados obtidos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Aços Investigados, Tratamentos Térmicos e Nitretação

Os aços ferramentas para trabalho a quente utilizados no presente estudo e suas composições químicas são apresentados na Tabela 1 abaixo. Ambas as ligas foram temperadas a vácuo e revenidas (mínimo duplo revenimento) para a faixa de dureza de 47-48HRC. As temperaturas de austenitização e revenimento utilizadas foram às padrões para aços ferramentas para trabalho a quente.⁽⁸⁾

A nitretação realizada nos aços foi a plasma a 520°C, com duração de 8 horas, sem a formação de camada branca. Os perfis de microdureza das camadas nitretadas foram determinados por medidas de microdureza Vickers, utilizando carga de 200 g.

Para avaliar o amolecimento da camada nitretada, em relação aos tipos de nitreto presentes na camada de difusão, os aços VH13ISO e VEX, foram submetidos a um ciclo de envelhecimento a 650°C por 15 horas sob atmosfera neutra.

Tabela 1. Composição química dos aços ferramenta estudados. Porcentagem em massa e balanço em Fe

Aço	AISI	DIN Wnr	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Al
VH13ISO	H13	1.2344	0,39	0,9	0,3	5,1	1,2	0,8	0,03
TENAX300	H11 Mod	1.2343	0,33	0,3	0,3	4,9	1,3	0,4	0,015
VHSUPER	-	1.2367 Mod	0,37	0,2	0,2	3,8	2,4	0,5	0,007
VEX	-	-	0,51	0,3	0,3	3,7	0,6	0,4	0,56

* Os aços apresentados possuem nomes comerciais da Villares Metals S/A.

2.2 Ensaio de Tensão Residual

Para se obter o perfil de tensão residual da camada nitretada, é necessário remover sucessivas camadas de material para tornar possível a tensometria em profundidades cada vez maiores.

Todos os processos mecânicos de remoção de material introduzem tensões residuais, sendo assim, a remoção eletroquímica torna-se o método mais adequado de preparação de superfície para tensometria por difração de raios X, pois não influencia o estado de tensões do material. Este processo, também conhecido como polimento eletroquímico, consiste no movimento de íons através de um eletrólito entre o eletrodo e a peça a ser preparada.⁽⁹⁻¹³⁾

O polimento eletrolítico foi realizado com o auxílio de um equipamento de polimento eletrolítico da marca Rigaku utilizando uma corrente direta de 0,6 A. A

solução eletrolítica utilizada foi: cloreto de amônia (0,25 kg), glicerina (0,60 l) e água destilada (1,15 l).

As medidas de tensão residual foram realizadas com um equipamento de tensometria por difração de raios X Rigaku MSF-3M. O comprimento de onda da radiação utilizado foi Cr/K-alfa ($\lambda=2,2897\text{\AA}$) com voltagem do tubo de raios X de 30 kV e corrente de 10mA. O intervalo de varredura foi de 140° a 170° com pico de inclinação em $156,4^\circ$. O plano de medida foi o (211) com ângulo de Bragg 2θ de $156,016^\circ$. Os ângulos Ψ foram 0° , $18,4^\circ$, $26,6^\circ$, $33,2^\circ$, $39,2^\circ$ e $45,0^\circ$. O método de análise foi o *iso-inclination*. O módulo de Young foi de 223,3 GPa, coeficiente de Poisson de 0,28 e constante de tensão de -318 MPa° .

Foram realizadas medidas de tensão residual nas amostras após os tratamentos de têmpera e revenimento, e após o tratamento de nitretação. O tempo de polimento eletrolítico utilizado na preparação da superfície das amostras após têmpera e revenimento foi de 0 (sem polimento), 15 segundos, 30 segundos e 60 segundos. Para as medidas realizadas após a nitretação, foram utilizados tempos de 0 (sem polimento), 30 segundos, 60 segundos, 90 segundos, 120 segundos, 180 segundos, 240 segundos, 300 segundos, 420 segundos e 600 segundos, conforme mostrado na Figura 1.

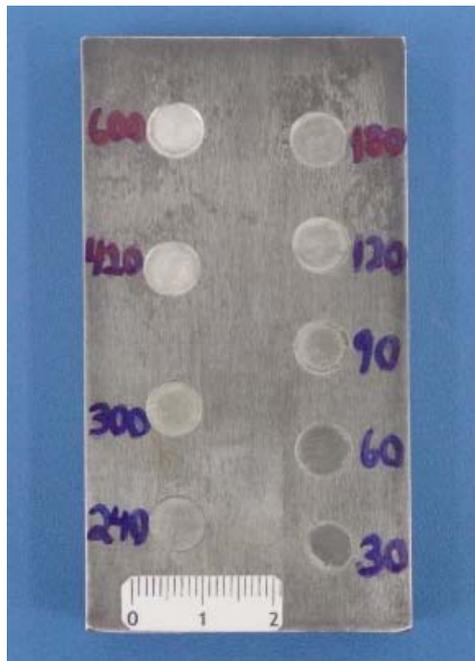


Figura 1. Foto de uma das amostras nitretada após polimento eletrolítico. É possível observar as regiões submetidas ao polimento com os respectivos tempos de ataque.

3 RESULTADOS

3.1 Avaliação da Tensão Residual

As medidas de tensão residual realizadas após os tratamentos de têmpera e revenimento são apresentadas na Tabela 2. Observa-se a presença de uma tensão compressiva na superfície das amostras, a qual vai diminuindo de intensidade com o aumento do tempo de polimento, ou seja, com o aumento da penetração na peça. O intuito de medir a tensão residual nas peças antes do tratamento de nitretação foi para verificar, se todos os aços possuíam o mesmo estado de tensões inicial. Analisando os resultados da Tabela 2, verifica-se que esse propósito foi obtido. A

tensão tem aproximadamente a mesma magnitude para os quatro aços em todas as condições medidas, e, portanto, para fins de comparação, não interfere no resultado final (após nitretação).

Tabela 2: Medidas de tensão residual das amostras após têmpera e revenimento

Tempo (s)	Tensão Residual (MPa)			
	VH13 ISO	TENAX 300	VHSUPER	VEX
0	-355,21	-325,89	-354,96	-354,96
15	-212,12	-223,20	-201,35	-201,35
30	-200,51	-216,36	-178,07	-178,07
60	-191,00	-192,18	-180,97	-180,97

Os perfis de tensão residual obtidos nos aços estudados são apresentados na Figura 2 abaixo. Nota-se em todos os aços estudados, uma elevada tensão compressiva na superfície (entre 700 MPa e 800 MPa), bem mais elevada do que no estado somente temperado e revenido. O valor máximo de tensão compressiva encontra-se deslocado para o interior da amostra em maior ou menor grau, dependendo da composição química do aço.

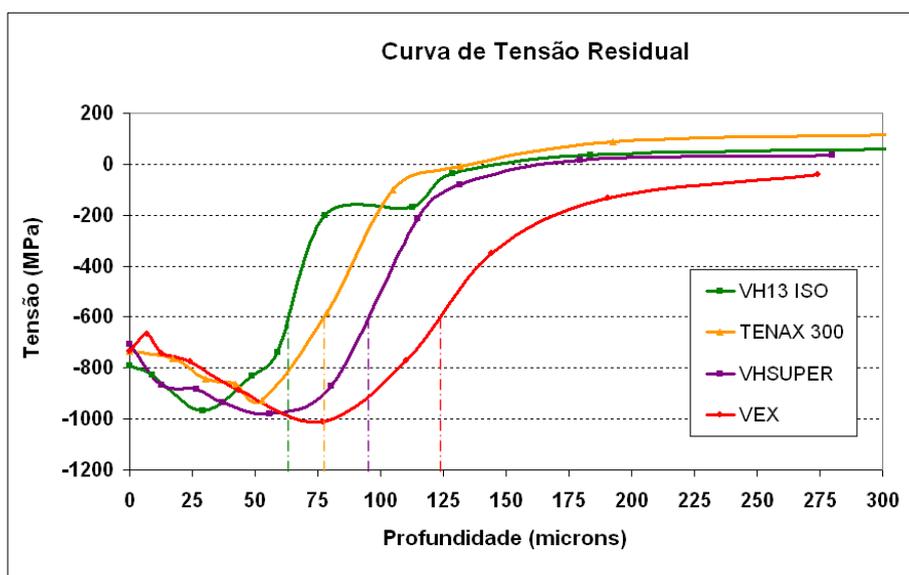


Figura 2. Curva de tensão residual dos aços nitretados a plasma por 8 horas a 520°C.

Fixando uma tensão compressiva de 600 MPa na curva da Figura 2, observa-se que o aço que apresentou a maior profundidade de tensões foi o VEX, seguido do VHSUPER, TENAX300 e por fim o aço padrão para trabalho a quente VH13ISO (AISI H13).

3.2 Perfis de Microdureza

As Figuras 3 a 5 comparam o perfil de dureza da camada nitretada do VH13ISO em relação aos demais aços estudados. O TENAX300 apresentou uma camada nitretada com durezas elevadas, até regiões mais profundas quando comparado ao VH13ISO (Figura 3). Isso se deve como já mencionado em outros trabalhos,^(14,15) ao menor teor de Si.

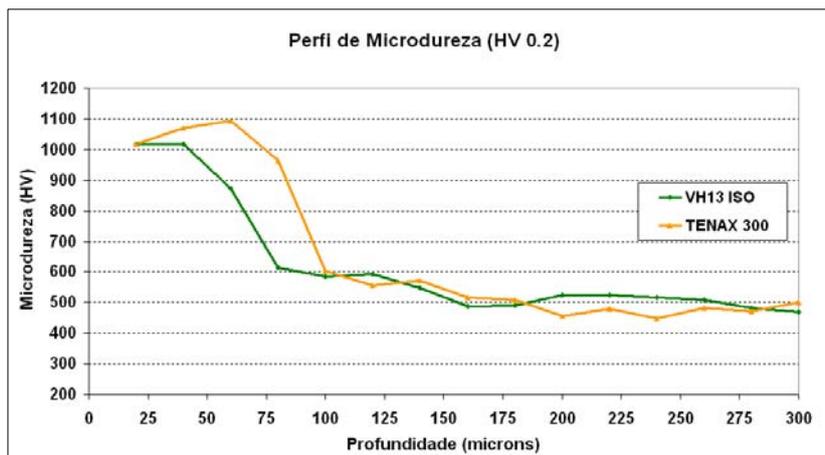


Figura 3. Efeito do baixo teor de Si no perfil de dureza da camada nitretada.

O VHSUPER, assim como o TENAX 300, apresentou uma camada nitretada mais profunda que o VH13ISO, Figura 4 abaixo. Nesse caso o fenômeno se deve, ao efeito combinado dos baixos teores de Si e Cr. Mesmo o VHSUPER possuindo um teor elevado de Mo, esse elemento, como conhecido na literatura,^(14,15) influencia pouco na profundidade de camada nitretada.

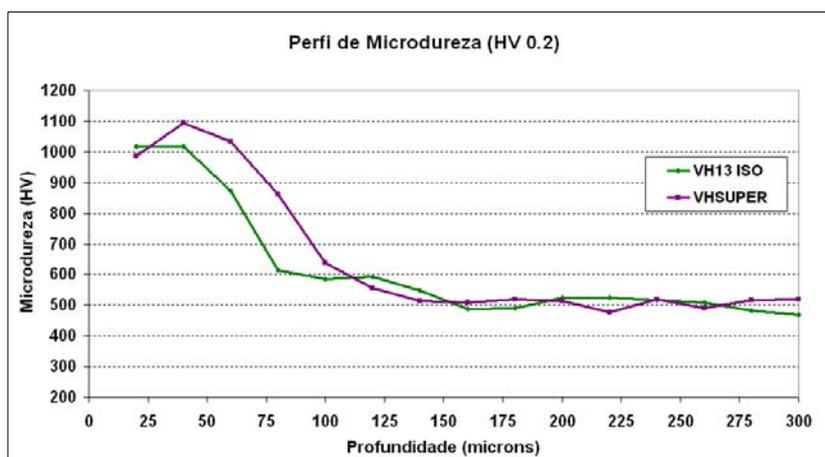


Figura 4. Efeito combinado do baixo teor de Si e Cr no perfil de dureza da camada nitretada.

Visivelmente o aço que manteve elevadas durezas, até as regiões mais profundas da camada nitretada, foi o VEX. A facilidade de difusão dos átomos de nitrogênio para o interior do VEX se deve pelo fato, de ser esse o aço menos ligado dentre os estudados, aliado também, a baixos teores de Si e Cr. O principal elemento responsável pela dureza da camada nitretada no VEX, é o alumínio, diferentemente dos outros aços que é o cromo. Apesar do Al ser um elemento fortemente formador de nitretos, ele impede muito pouco a difusão do nitrogênio para o interior da peça nitretada. Assim, com esse aço é possível obter camadas de elevada dureza e profundidade (Figura 5).

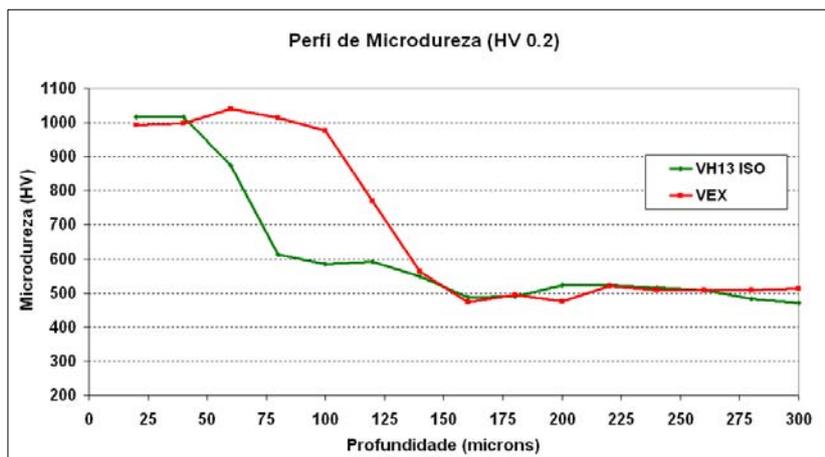


Figura 5. Efeito do baixo teor de elementos de liga e de adições de Al.

Os perfis de dureza entre o TENAX300 e o VHSUPER ficaram muito semelhantes, porém, com durezas levemente superiores até camadas mais profundas no TENAX300, Figura 6. Esses dois aços possuem baixos teores de Si, o que aumenta para ambos o desempenho em nitretação. Porém, como o VHSUPER possui menor teor de Cr (3,8%), menos nitretos são formados em sua camada e, portanto, menores durezas são atingidas em camadas mais profundas.

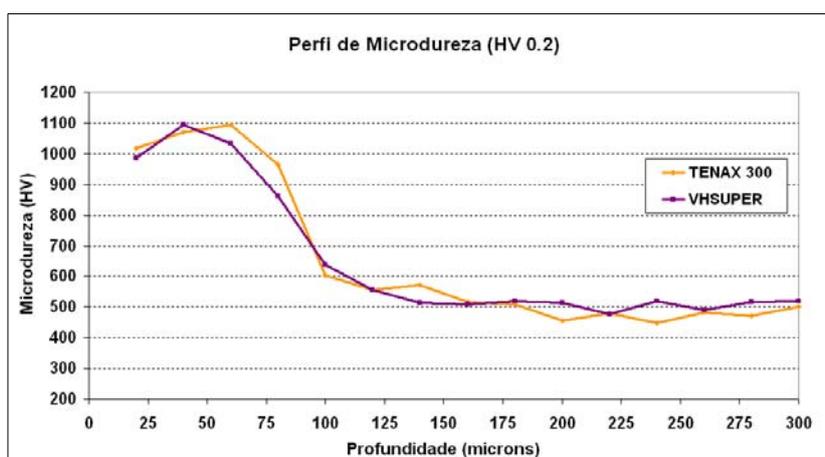


Figura 6. Efeito dos baixos teores de Si e Cr na camada nitretada.

Os resultados referentes ao amolecimento da camada nitretada após os tratamentos de envelhecimento a 650°C por 15 horas são mostrados nas Figuras 7 a 9. Nota-se a expressiva queda de dureza de camada no VH13ISO de mais de 500 HV, enquanto que para o VEX, a queda de dureza é bem menos acentuada, de apenas 300 HV. É interessante observar que durezas de 700 HV são mantidas até a profundidade de 100µm no VEX, porém para essa profundidade, o VH13ISO já apresenta durezas próximas de seu substrato super revenido.

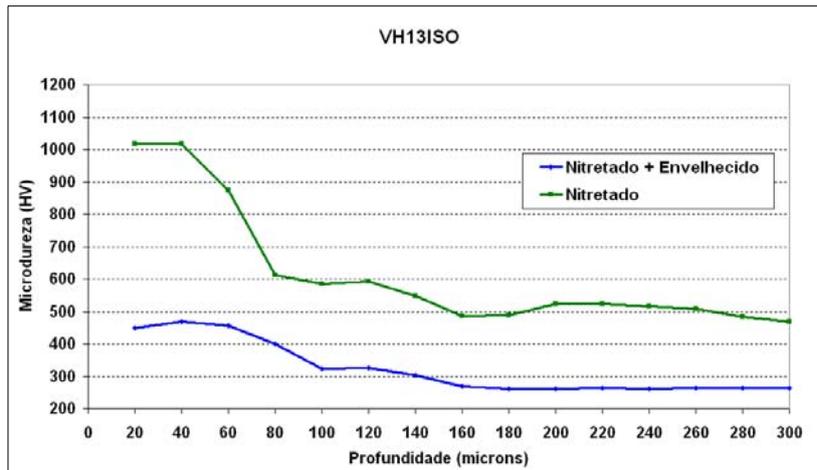


Figura 7. Perfil de dureza do VH13ISO antes e após o tratamento de envelhecimento.

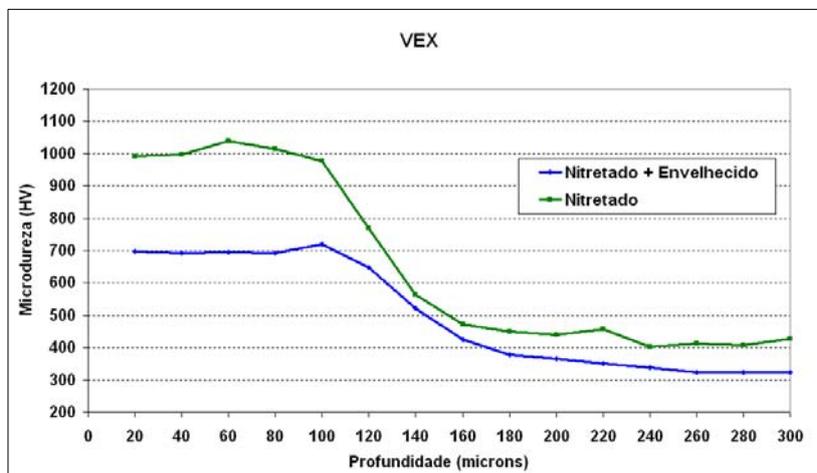


Figura 8. Perfil de dureza do VEX antes e após o tratamento de envelhecimento.

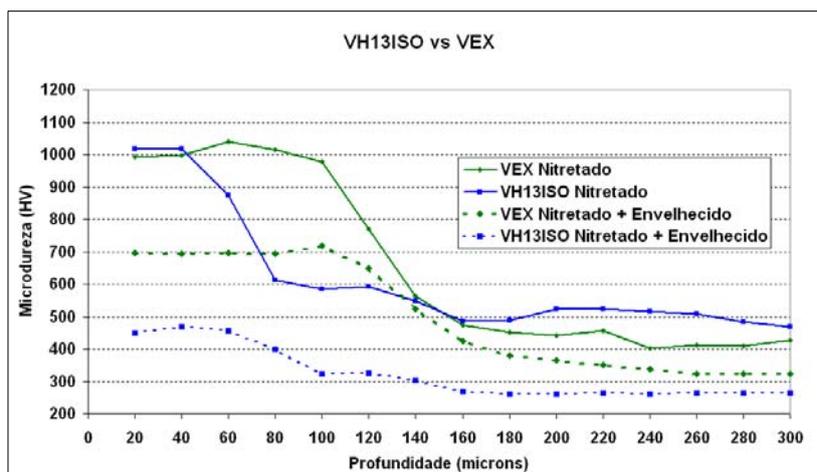


Figura 9. Comparação dos perfis de dureza entre os aços VEX e VH13ISO

4 DISCUSSÕES

Estados compressivos de tensões próximos a superfície de uma peça, que sofrerá solicitações mecânicas associadas a ciclos de aquecimento e resfriamento, são muito benéficas, pois retardam a nucleação e propagação de trincas. Esses

tipos de esforços estão presentes nas principais aplicações de aços ferramentas para trabalho a quente, como fundição sob pressão e extrusão. O tratamento de nitretação, como pode ser observado na Figura 2, aumenta o estado compressivo de tensões na superfície das peças. Assim, além da nitretação aumentar a resistência ao desgaste das ferramentas e matrizes, por causa da maior dureza superficial, ela também aumentará o tempo de vida desses componentes, retardando falhas por fadigas térmicas e mecânicas.

A razão das diferentes profundidades de tensões residuais compressivas nos aços estudados está diretamente ligada, a composição química, em especial os teores de Si e Cr. Comparando o VH13ISO com o TENAX300, a principal diferença está no menor teor de Si do TENAX300. Como o estado compressivo de tensões do VH13ISO é menos profundo do que no TENAX300, verifica-se, que os átomos de Si atuam como barreiras que impedem a difusão dos átomos de N para regiões mais profundas das peças nitretadas.

No caso do VHSUPER, ele possui ambos os teores de Si e Cr menores que o VH13ISO. Dessa forma seu estado compressivo de tensões é mais profundo até mesmo que o do TENAX300 (Figura 2). Isso se deve ao efeito combinado do baixo Si como explicado acima, e também, do menor teor de Cr. Durante a nitretação, o Cr se combina com os átomos de nitrogênio formando nitretos de cromo, assim, o nitrogênio fica retido nas regiões mais superficiais na forma desses compostos. O baixo teor de Cr do VHSUPER resulta em uma menor quantidade de nitretos de cromo formados, e portando, o nitrogênio atômico fica disponível para migrar para regiões de maior profundidade. Apesar de o VHSUPER apresentar o maior teor de Mo dentre os demais aços estudados, esse é um elemento, assim como o V, que pouco interferem na profundidade de nitretação e na dureza das camadas nitretadas,^(14,15) fato esse que pode ser observado na Figura 6.

O VEX possui o menor teor de elementos de liga em sua composição, e, portanto, apresentou o estado compressivo de tensões mais profundo. Apesar de o aço possuir considerável teor de Al, esse elemento influenciou pouco na penetração no nitrogênio para o interior das peças, mesmo sendo um excelente formador de nitretos de elevada dureza (Figura 5). Dessa forma, para se obter perfis de tensão residual e de dureza semelhantes aos outros aços estudados, é possível, até mesmo reduzir o tempo de nitretação do aço VEX.

O tratamento de envelhecimento a 650°C por 15 horas, que os aços VH13ISO e VEX foram submetidos, revelou que os nitretos de alumínio possuem maior estabilidade térmica que os nitretos de cromo. O grau de amolecimento da camada nitretada do VEX foi muito menos intenso que o apresentado pelo VH13ISO, vide Figura 9. Essa marcante diferença na queda de dureza superficial, quando relacionada com as aplicações desses aços como, por exemplo, em matrizes extrusão, esperam-se diferentes desempenhos das ferramentas. A presença de duros e estáveis AlN precipitados na camada nitretada das matrizes de extrusão aumentarão seu tempo de vida e, conseqüentemente, a tonelagem de material produzido.



5 CONCLUSÕES

- A variação dos teores de elementos de liga de aços ferramenta para trabalho a quente em relação ao H13, mudam significativamente o perfil de dureza e de tensões residuais compressivas das camadas nitretadas;
- A difusão do nitrogênio para o interior do aço durante a nitretação induz um estado compressivo de tensões. Esse estado compressivo atinge maiores profundidades à medida que o aço apresenta menores teores de elementos de liga, em especial baixos teores de Si e Cr;
- O teor de Si possui grande influência na profundidade de camada nitretada de aços ferramenta para trabalho a quente. Aços com baixo teor de Si apresentam para as mesmas condições de nitretação, camadas mais profundas que as observadas no H13;
- O Al possui um forte efeito endurecedor das camadas nitretadas devido à precipitação de nitretos de alumínio, e em relação à profundidade de camada, sua presença tem pouca influência;
- Os nitretos de alumínio possuem estabilidade térmica muito maior que os nitretos de cromo, mantendo elevadas durezas de camada nitretada mesmo após longos tempos de exposição em temperaturas de operação.

Agradecimentos

Os autores agradecem o Centro de Serviço de Tratamentos Térmicos – CSTT da Villares Metals, pelo grande apoio na realização dos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento e nitretação a plasma.

REFERÊNCIAS

- 1 Bullens, D.K. Steel heat treatment. 5. ed. S.L: John Wiley, 1948. v. 1.
- 2 Growth Kinetics and Microstructure of Gaseous Nitrided Iron Chromium Alloys Ralf Erich Schacherl.
- 3 MESQUITA, Rafael Agnelli; FRANÇA, Luiz Cesar; BARBOSA, Celso Antonio. Desenvolvimento de um novo aço ferramenta para trabalho a quente com tenacidade otimizada. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 57. 2002, São Paulo. Anais..., São Paulo: ABM, p. 1 CD ROM, 2002.
- 4 MESQUITA, Rafael Agnelli; FRANÇA, Luiz Cesar; BARBOSA, Celso Antonio. Casos de aplicação de novos aços ferramenta para trabalho a quente. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, [s.l.]: [s.n.], v.2, n.1, p. 70-75, Jul.-Set. 2005.
- 5 MESQUITA, Rafael Agnelli et al. Aplicação do aço TENAX 300 em matrizes de fundição sob pressão: estudo de caso. CONAF 2007, , p. 13, 2007.
- 6 MESQUITA, Rafael Agnelli; BARBOSA, Celso Antonio. Desenvolvimento de um novo aço ferramenta com superior resistência a quente. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 60. 2005, Belo Horizonte. Anais..., Belo Horizonte: ABM, p. 1 CD ROM, 2005.
- 7 MESQUITA, Rafael Agnelli; BARBOSA, Celso Antonio. Novo aço ferramenta de alta resistência a quente. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, São Paulo: ABM, v.3, n.3, [s.p.], Jan.-mar. 2007.
- 8 ROBERTS, G. A; KRAUSS, G; KENNEDY, R. L. Tool steels. 5. ed. Materials Park, OH: ASM International, 1998. ASM International, 1998.
- 9 NOYAN, I. C.; COHEN, J. B. Residual Stress: Measurement by Diffraction and Interpretation. New York: Springer-Verlag, 1987.
- 10 COSTA, D. S. B. et al. Tensões Residuais em tubos ASTM A106 GR. B. Tubo & Cia. Ano VI, n. 32, p. 30-42. Jul/Ago. 2010.



- 11 CULLITY, B. D. Elements of x-ray diffraction. 2.ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- 12 KOLOZSVÁRY, Z. Residual Stresses in Nitriding. In: Handbook of Residual Stress and Deformation of Steel. Materials Park, OH: ASM, 2002. p.209-219.
- 13 HIRSCH, T. K. et al. Residual Stress-Affected Diffusion during Plasma Nitriding of Tool Steels. Metallurgical and Materials Transactions. v.35 A, p.3523-3530. Nov. 2004.
- 14 SCHNEIDER, R. et al. Effects of different alloying concepts of new hot work tool steels on the hardness profile after nitriding. Surface Engineering. v.23, n.3, p. 173-176. 2007.
- 15 ALVES JUNIOR, C. Nitretação a plasma. Natal: EDUFRN, 2001.